

LAMINATED FILM, MAGNETIC RECORDING MEDIUM, AND MANUFACTURE THEREOF

特許公報番号 JP2000006351 (A)
 公報発行日 2000-01-11
 発明者: FURUTA MOTONOBU; YAMAGUCHI TAKAZO +
 出願人 SUMITOMO CHEMICAL CO +
 分類:
 一国際: **B32B27/36; B32B33/00; C08J5/18; G11B5/73; B32B27/36; B32B33/00; C08J5/18; G11B5/62; (IPC1-7): B32B27/36; B32B33/00; C08J5/18; G11B5/73**
 一欧州:
 出願番号 JP19980177155 19980624
 優先権主張番号: JP19980177155 19980624

要約 JP 2000006351 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-priced laminated film which can be easily manufactured and shows outstanding gas barrier properties, heat resistance, mechanical properties and the like and further, a low water absorption rate and a superb flexing resistance as well as a magnetic recording medium made of the laminated film, and a method for manufacturing the magnetic recording medium.
SOLUTION: This laminated film has a layer of a liquid crystal polyester resin composition composed of (A) a liquid crystal polyester as a continuous phase and (B) a copolymer having a reactive functional group with the liquid crystal polyester as a dispersion phase and a magnetic layer. In addition, a magnetic recording medium made of the laminated film and a method for manufacturing the magnetic recording medium using the liquid crystal polyester resin composition are obtained.

espacenet データベースから供給されたデータ — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-6351
(P2000-6351A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	4 F 0 7 1
33/00	6 0 1	33/00	4 F 1 0 0
G 1 1 B 5/73		G 1 1 B 5/704	5 D 0 0 6
// C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平10-177155	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成10年6月24日(1998.6.24)	(72)発明者	古田 元信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72)発明者	山口 登造 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74)代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層フィルム、並びに、磁気記録媒体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 製造が容易で、ガスバリア性や耐熱性、機械的性質などに優れ、吸水率が低く、耐屈曲性に優れた安価な積層フィルム、並びに、該積層フィルムよりなる磁気記録媒体および該磁気記録媒体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 液晶ポリエステルを連続相とし
(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層および磁性層を有する積層フィルム、並びに、該積層フィルムよりなる磁気記録媒体、および該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いる該磁気記録媒体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 液晶ポリエステルを連続相とし

(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層および磁性層を有することを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 液晶ポリエステル樹脂組成物が、(A) 液晶ポリエステル56.0～99.9重量%、および

(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体44.0～0.1重量%を含有する組成物であることを特徴とする請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】 液晶ポリエステル樹脂組成物が、(A) 液晶ポリエステル56.0～99.9重量%、および

(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体44.0～0.1重量%を溶融混練して得られる組成物であることを特徴とする請求項1記載の積層フィルム。

【請求項4】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基が、オキサゾリル基、エポキシ基またはアミノ基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項5】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1～30重量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項6】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)が、エポキシ基を有するゴムであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項7】 液晶ポリエステル(A)が、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項8】 液晶ポリエステル(A)が、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組合せを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項9】 液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層の含水量が0.05重量%以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項10】 液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度(FT1)が、[(A) 液晶ポリエステルの流動開始温度(FT2)より10℃低い温度]より高いことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の積層フィルム。ここで、流動開始温度とは、毛細管型レオメーターで測定され、4℃/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出したときに、溶融粘度

が4800ポイズを示す温度(℃)をいう。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の積層フィルムよりなることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項12】 請求項1～10のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物を用いることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項13】 請求項1～10のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルムもしくはシートを製造し、その片面もしくは両面に磁性粉塗布もしくは金属メッキにより磁性層を製造することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、製造が容易で、ガスバリア性や機械的性質に優れ、吸水率が低く、磁気テープ、磁気ディスク、フロッピーディスクあるいはVTRテープなどの磁気記録媒体用途に好適な積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 フロッピーディスク、磁気テープ、磁気ディスク、フロッピーディスクあるいはVTRテープなどの磁気記録媒体は、主として磁性層とベースフィルム層から形成されるが、近年、それらの小型化、軽量化、記録の高密度化などが促進されている。かかる磁気記録媒体の構成成分であるベースフィルムとしては、紙、アセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテル、ポリイミドなどが一般に使用されている。しかしながら、これらのベースフィルムは、用途によっては、耐熱性、機械的強度が充分ではない、吸水率が高い、寸法安定性や耐薬品性が不十分である、薄肉化が困難である、あるいは高価であるなど、様々な問題点が市場から指摘されており、その改良が望まれていた。

【0003】 液晶ポリエステルはこれらの問題を改良できる材料として期待されるが、液晶ポリエステルはポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような結晶性ポリエステルと異なり、分子が剛直なため熔融状態でも絡み合いを起こさず、液晶状態を有するポリドメインを形成し、低剪断により分子鎖が流れ方向に著しく配向する挙動を示し、一般に溶融型液晶(サーモトロピック液晶)ポリマーと呼ばれている。この特異的な挙動のため、溶融流動性が極めて優れ、0.2～0.5mm程度の薄肉成形品を容易に得ることができ、しかもこの成形品は高強度、高剛性を示すという長所を有している。しかし、異方性が極めて大きいという欠点がある。さらに制振性能や耐衝撃性も充分ではなく、成形加工温度も高いため用途が限られていた。また、液晶ポリエステルは一般に高価であることも問題であった。

【0004】 かかる液晶ポリエステルを磁気記録媒体のベースフィルムとして用いる例として、特開平2-50320号公報には液晶ポリエステルと磁気層または写真

層からなる記録材料に関して開示されている。特公平6-73179号公報には、液晶ポリエステルの一軸配向シートを直交してラミネートさせた2軸配向シートと、磁性層からなる磁気ディスクに関して開示されている。特開平3-183016号公報には特定構造の液晶ポリエステルからなるディスク基板に関して記載されている。しかしながら、いずれの場合も、磁気テープ、フロッピーディスク、磁気ディスク、VTRテープなどに求められる耐屈曲性などの物性が十分ではなかった。また成形加工が容易でなく製造が困難であるという問題もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる実状に鑑み本発明が解決しようとする課題は、製造が容易で、ガスバリア性や耐熱性、機械的性質などに優れ、吸水率が低く、耐屈曲性に優れた安価な積層フィルム、並びに、該積層フィルムよりなる磁気記録媒体および該磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

【0006】

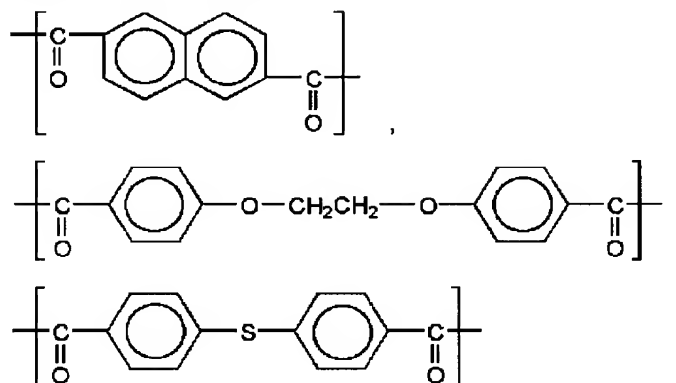
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。即ち本発明は、(A)液晶ポリエステルを連続相とし(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層および磁性層を有する積層フィルム、並びに、該積層フィルムよりなる磁気記録媒体、および該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いる該磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明を更に詳細に説明する。本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(A)の液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。

【0008】具体的には、

(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒ



【0012】②芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：

ドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの。

(2)異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組み合わせからなるもの。

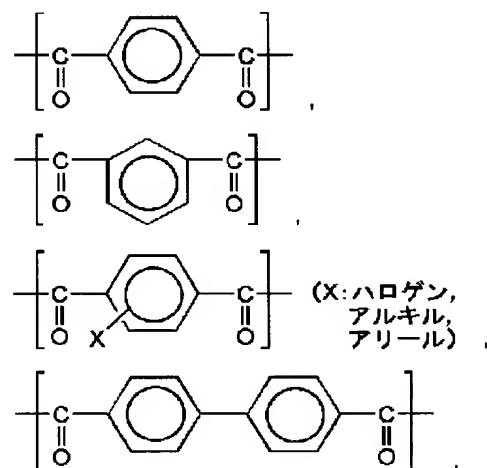
(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの。

(4)ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの。

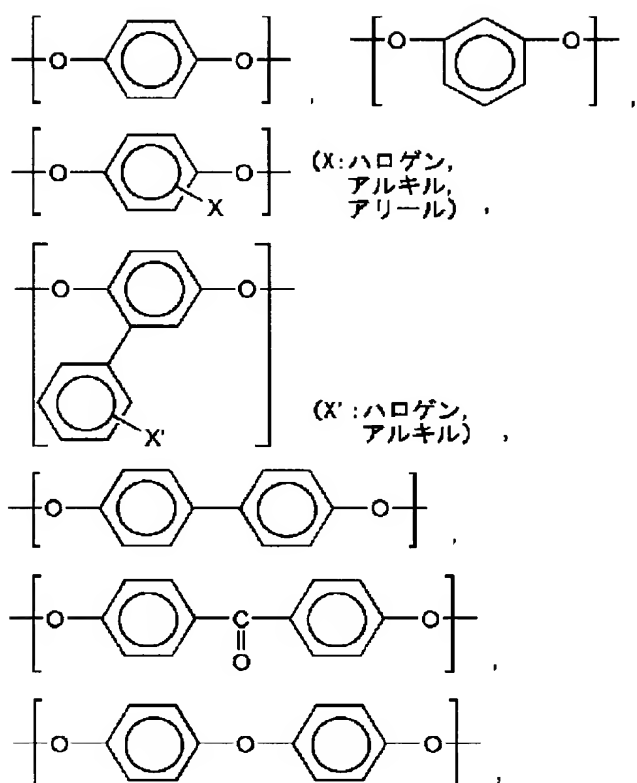
などが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。

【0009】該液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては、下記の①芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位、②芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位、③芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

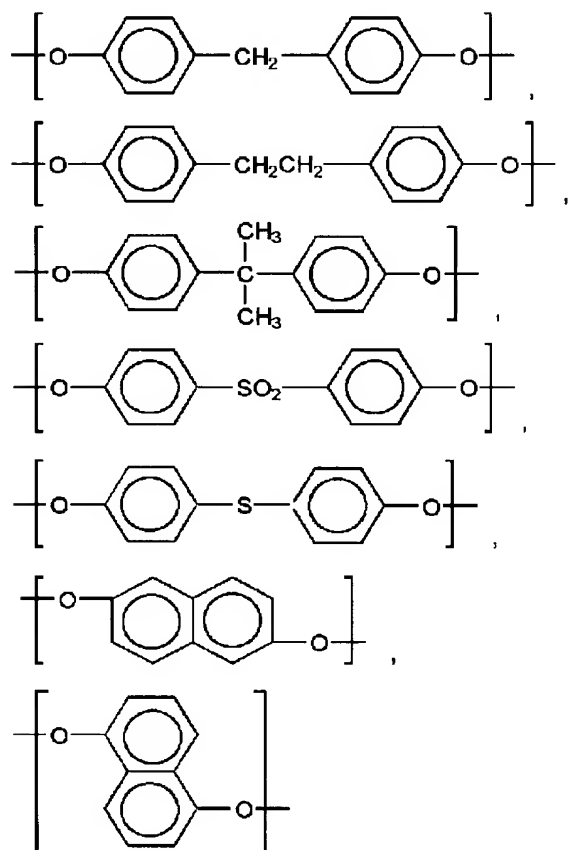
【0010】①芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位：



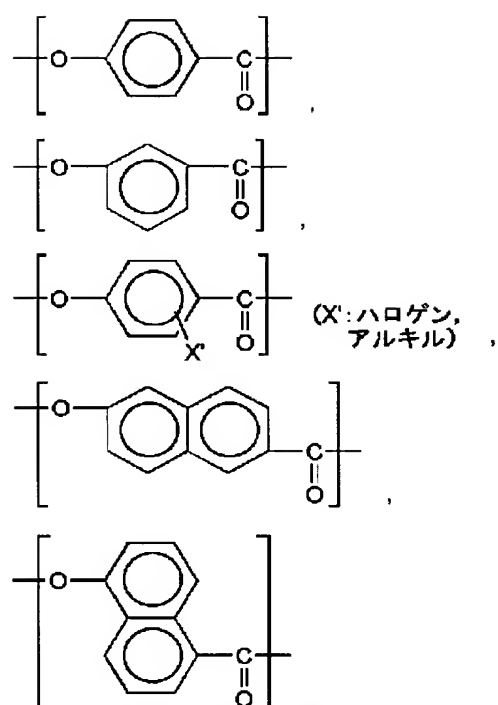
【0011】



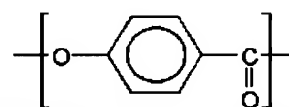
【0013】



【0014】③芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：



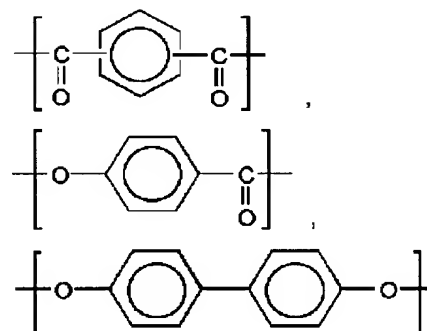
【0015】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは



なる繰返し構造単位を含むものであり、さらに好ましくはかかる繰返し構造単位を少なくとも全体の30モル%以上含むものである。具体的には繰返し構造単位の組み合わせが下記(I)～(VI)のいずれかのものが好ましい。

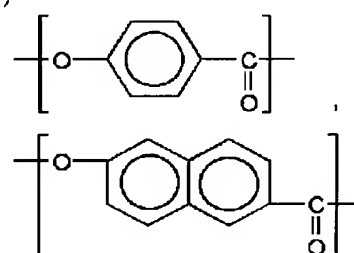
【0016】

(I)



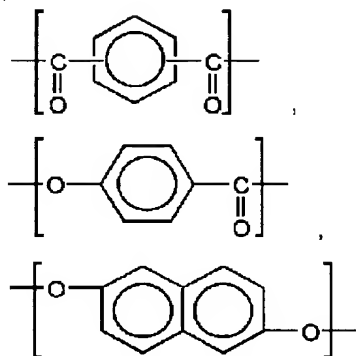
【0017】

(II)



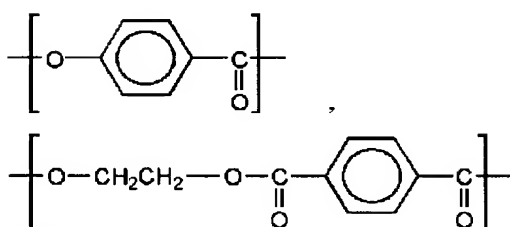
【0018】

(III)



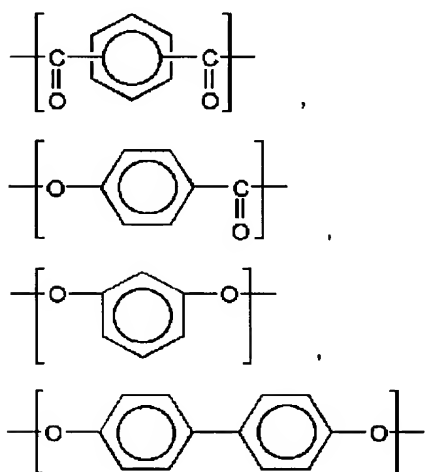
【0019】

(IV)



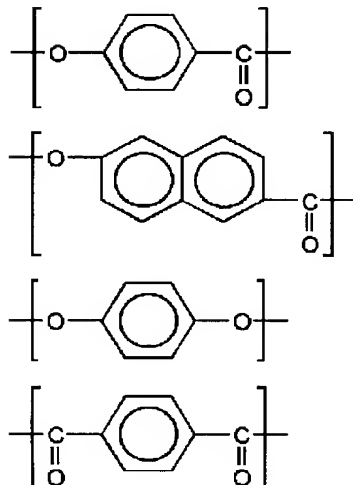
【0020】

(V)



【0021】

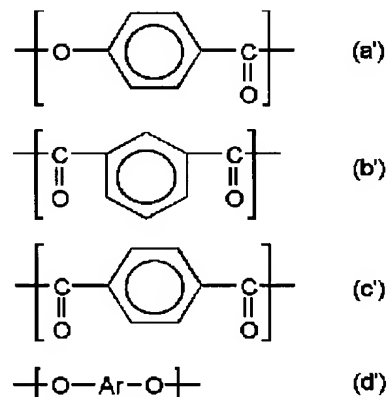
(VI)



【0022】該液晶ポリエステル(I)～(VI)の製法については、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56-18016号公報、特開平2-51523号公報などに記載されている。これらの中で好ましくは(I)、(II)または(IV)の組合せであり、さらに好ましくは(I)または(II)の組み合わせが挙げられる。

【0023】本発明において、高い耐熱性が要求される分野には成分(A)の液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位(a')が30～80モル%、繰り返し単位(b')が0～10モル%、繰り返し単位(c')が10～25モル%、繰り返し単位(d')が10～35モル%からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。

【0024】



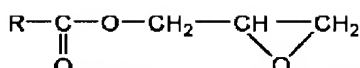
(式中、Arは2価の芳香族基である。)

【0025】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物に用いられる成分(B)は、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体である。かかる液晶ポリエステルと反応性を有する官能基としては、液晶ポリエステルと反応性を有すれば何でもよく、具体的には、オキサゾリル基やエポキシ基、アミノ基等が挙げられる。好ましくは、エポキシ基である。エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては例えばグリシジル基が挙げられる。

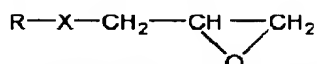
【0026】共重合体(B)において、かかる官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されるものではなく、周知の方法で行うことができる。例えば共重合体の合成段階で、該官能基を有する単体を共重合により導入することも可能であるし、共重合体に該官能基を有する単体をグラフト共重合することも可能である。

【0027】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する単体、中でもグリシジル基を含有する単体としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジルエーテルが好ましく用いられる。

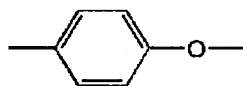
【0028】不飽和カルボン酸グリシジルエステルは好ましくは一般式



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基である。)で表される化合物であり、また不飽和グリシジルエーテルは好ましくは一般式



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基であり、Xは $-\text{CH}_2-\text{O}-$ または



である。)で表される化合物である。

【0029】具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどを挙げることができる。不飽和グリシジルエーテルとしては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が例示される。

【0030】上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)は、好ましくは、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1～30重量%含有する共重合体である。

【0031】また、上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)は、熱可塑性樹脂であってもゴムであってもよいし、熱可塑性樹脂とゴムの混合物であってもよい。ゴムを用いると組成物の成形加工性や柔軟性がより優れ、好ましい。

【0032】さらに好ましくは、上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)は、結晶の融解熱量が3J/g未満の共重合体である。また共重合体(B)としては、ムーニー粘度が3～70のものが好ましく、3～30のものがさらに好ましく、4～25のものが特に好ましい。ここでいうムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃ラジローターを用いて測定した値をいう。

【0033】ここでいうゴムとは、新版高分子辞典(高分子学会編、1988年出版、朝倉書店)による室温にてゴム弾性を有する高分子物質に該当するものであり、その具体例としては、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体(SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む)、グラフト共重合体などすべて含まれる)又はその水素添加物、イソプレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソプチ

レン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-スチレン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体ゴム、パーフルオロゴム、ふっ素ゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(例えばポリプロピレンオキシド等)、エピクロロヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体が好ましく用いられ、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。

【0034】これらのゴム様物質は、いかなる製造法(例えば乳化重合法、溶液重合法等)、いかなる触媒(例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等)でつくられたものでもよい。

【0035】そして本発明においては、共重合体(B)としてのゴムは上記のようなゴムにおいて、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するゴムである。かかるゴムにおいて、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基をゴム中に導入する方法としては、特に限定されるものではなく、周知の方法で行うことができる。例えばゴムの合成段階で、該官能基を有する単量体を共重合により導入することも可能であるし、ゴムに該官能基を有する単量体をグラフト共重合することも可能である。

【0036】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)の具体例として、エポキシ基を有するゴムとしては、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴムを挙げることができる。

【0037】ここで(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールから得られるエステルである。アルコールとしては、炭素原子数1～8のアルコールが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとして好ましくは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートである。なお、(メタ)アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

【0038】好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル単位が40重量%をこえ97重量%未満、さらに好まし

くは45～70重量%、エチレン単位が3重量%以上50重量%未満、さらに好ましくは10～49重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30重量%、さらに好ましくは0.5～20重量%である。上記の範囲外であると、組成物から得られるフィルムやシート等の成形体の熱安定性や機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

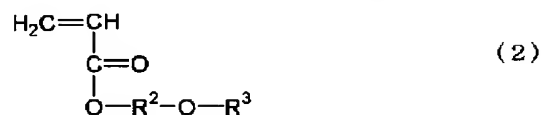
【0039】該共重合体ゴムは、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合などによって製造することができる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特公昭61-127709号公報などに記載された方法、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500kg/cm²以上、温度40～300℃の条件により製造することができる。

【0040】本発明の共重合体(B)に使用できるゴムとして他には、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムや、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムも例示することができる。

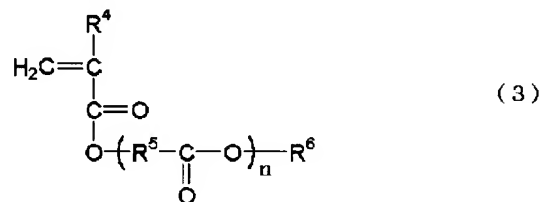
【0041】ここでいうアクリルゴムとして好ましくは、一般式(1)



(式中、R¹は炭素原子数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す。)、一般式(2)



(式中、R²は炭素原子数1～12のアルキレン基、R³は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。)、および一般式(3)



(式中、R⁴は水素原子またはメチル基、R⁵炭素原子数3～30のアルキレン基、R⁶は炭素原子数1～20のアルキル基またはその誘導体、nは1～20の整数を示す。)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体を主成分とするものである。

【0042】上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリ

レート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、アクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレートなどを挙げることができる。

【0043】また、上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えばメトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレートなどを挙げることができる。これらの1種あるいは2種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

【0044】かかるアクリルゴムの構成成分として、必要に応じて上記の一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体と共重合可能な不飽和単量体を用いることができる。このような不飽和単量体の例としては、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。

【0045】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムの好ましい構成成分比は、上記の一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体40.0～99.9重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル0.1～30.0重量%、上記の一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体と共重合可能な不飽和単量体0.0～30.0重量%である。該アクリルゴムの構成成分比が上記の範囲内であると、組成物の耐熱性や耐衝撃性、成形加工性が良好であり好ましい。

【0046】該アクリルゴムの製法は特に限定するものではなく、例えば特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764号公開明細書などに記載されているような周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはバルク重合で製造することができる。

【0047】前記液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとして好ましくは、(a)ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とするシーケンスと(b)共役ジエン化合物を主体とするシーケンスからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴムである。

【0048】ビニル芳香族炭化水素化合物—共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいはその水添物は、周知の方法で製造することができ、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等に記載されている。

【0049】芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどを挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ピレリレン、1,3-ペンタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどを挙げることができ、ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。

【0050】共重合体(B)として用いるゴムとして好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル—エチレン—(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルーエーテル)共重合体ゴムが用いられる。

【0051】共重合体(B)として用いるゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。上記の(メタ)アクリル酸エステル—エチレン—(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルーエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物などを用いることで達成されるが、これらに限定されるものではない。

【0052】また、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)の具体例として、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂としては(a)エチレン単位が50~99重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルーエーテル単位が0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0~50重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体を挙げることができる。

【0053】エチレン系不飽和エステル化合物(c)としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0054】該エポキシ基含有エチレン共重合体の具体例としては、たとえばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸メチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸エチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。

【0055】該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス(以下、MFRということがある。JIS K6760、190℃、2.16kg荷重)は、好ましくは0.5~100g/10分、更に好ましくは2~50g/10分である。メルトインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトインデックスが100g/10分を越えると組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では成分(A)の液晶ポリエステルとの相溶性が劣り好ましくない。

【0056】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体は、曲げ剛性率が10~1300kg/cm²の範囲のものが好ましく、20~1100kg/cm²のものがさらに好ましい。曲げ剛性率がこの範囲外であると組成物の成形加工性や機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

【0057】該エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高圧ラジカル重合法により製造される。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法によっても作られる。

【0058】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、(A)液晶ポリエステルの連続相とし(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする樹脂組成物である。液晶ポリエステルが連続相でない場合には、液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる積層フィルムのガスバリア性、耐熱性などが著しく低下する場合があり、好ましくない。

【0059】このような官能基を有する共重合体と液晶ポリエステルとの樹脂組成物においては、機構の詳細は不明ではあるが、該組成物の成分(A)と成分(B)との間で反応が生起し、成分(A)が連続相を形成するとともに成分(B)が微細分散し、そのために該組成物の成形加工性が向上するものと考えられる。

【0060】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度(FT1)は、[該組成物の成分(A)の液晶ポリエステルの流動開始温度(FT2)より10℃低い温度]より高いことが好ましい。FT1がFT2より高いことがより好ましい。FT1が[FT2-10]℃より高いと該組成物の成形加工性が向上し好ましい。ここで、流動開始温度とは、毛細管型レオメーター(例えば島津社製高化式フローテスターCFT-500型)で測定され、4℃/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出したときに、熔融粘度が48000ポイズを示す温度(℃)をいう。

【0061】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の一実施態様は、(A)液晶ポリエステル56.0~99.

9重量%、好ましくは65.0~99.9重量%、さらに好ましくは70~98重量%、および(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体4.0~0.1重量%、好ましくは35.0~0.1重量%、さらに好ましくは30~2重量%を含有する樹脂組成物である。成分(A)が56.0重量%未満であると該組成物から得られるフィルムまたはシート等の成形体のガスバリア性、耐熱性が低下する場合があります好ましくない。また成分(A)が99.9重量%を超えると該組成物の成形加工性が低下する場合があります、また価格のものにも高価なものとなり好ましくない。

【0062】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては周知の方法を用いることができる。たとえば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると溶融状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。溶融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は200~360℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは230~350℃である。

【0063】混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0064】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0065】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物に、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において、積層フィルムの透明性を著しく損なわない範囲で用いることができる。

【0066】上記の液晶ポリエステル樹脂組成物は成形加工が容易であり、ガスバリア性や耐熱性、機械的性質などに優れ、吸水率が低く、耐屈曲性に優れた安価なフィルムやシートを得ることができ、該フィルムもしくはシートを本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層として用いることが好ましい。上記の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルムの成形方法は特に制限す

るものではなく、周知の方法で行うことができる。

【0067】該組成物を成形する方法としては、例えば、Tダイから溶融樹脂を押出し巻き取るTダイ法、環状ダイスを設置した押出し機から溶融樹脂を円筒状に押出し、冷却し巻き取るインフレーション成膜法によりフィルムまたはシートを得ることもできるし、あるいは射出成形法や押出し法で得られたシートをさらに一軸延伸してフィルムまたはシートを得ることもできる。射出成形、押出成形などの場合にはあらかじめ混練の工程を経ることなく、成分のペレットを成形時にドライブレンドして溶融成形して、フィルムまたはシートを得ることもできる。

【0068】T型ダイ法では、Tダイを通して押出した溶融樹脂を巻き取り機方向(長手方向)に延伸しながら巻き取って得られる一軸延伸フィルム、または二軸延伸フィルムが好ましく用いられる。

【0069】一軸延伸フィルムの成膜時における押出機の設定条件は組成物の組成に応じて適宜設定できるが、シリンダー設定温度は200~360℃の範囲が好ましく、230~350℃の範囲がさらに好ましい。この範囲外であると組成物の熱分解が生じたり、成膜が困難となる場合があります好ましくない。

【0070】Tダイのスリット間隔は、0.2~2.0mmが好ましく、0.2~1.2mmがさらに好ましい。一軸延伸フィルムのドラフト比は、1.1~4.0の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは1.0~4.0であり、特に好ましくは1.5~3.5である。

【0071】ここでいうドラフト比とは、Tダイスリットの断面積を長手方向に垂直な面のフィルム断面積で除した値をいう。ドラフト比が1.1未満であるとフィルム強度が不十分であり、ドラフト比が4.5を越すとフィルムの表面平滑性が不十分となる場合があります、好ましくない。ドラフト比は押出機の設定条件、巻き取り速度などを制御して設定することができる。

【0072】二軸延伸フィルムは、一軸延伸フィルムの成膜と同様の押出機の設定条件、すなわちシリンダー設定温度が好ましくは200~360℃の範囲、さらに好ましくは230~350℃の範囲、Tダイのスリット間隔が好ましくは0.2~1.2mmの範囲で該組成物の溶融押出しを行い、Tダイから押出した溶融体シートを長手方向および長手方向と垂直方向(横手方向)に同時に延伸する方法、またはTダイから押出した溶融体シートをまず長手方向に延伸し、ついでこの延伸シートを同一工程内で100~300℃の高温下でテンターより横手方向に延伸する逐次延伸の方法などにより得られる。

【0073】二軸延伸フィルムを得る際、その延伸比は長手方向に1.2~2.0倍、横手方向に1.2~2.0倍の範囲が好ましい。延伸比が上記の範囲外であると、該組成物フィルムの強度が不十分となったり、または均一な厚みのフィルムを得るのが困難となる場合があります好ま

しくない。

【0074】円筒形のダイから押出した溶融体シートをインフレーション法で成膜して得られる、インフレーションフィルムなども好ましく用いられる。

【0075】すなわち、上記の方法により得られた液晶ポリエステル樹脂組成物は、環状スリットのダイを備えた溶融混練押出機に供給され、シリンダー設定温度200～360℃、好ましくは230～350℃で溶融混練を行って押出機の環状スリットから筒状フィルムは上方または下方へ溶融樹脂が押出される。環状スリット間隔は通常0.1～5mm、好ましくは0.2～2mm、環状スリットの直径は通常20～1000mm、好ましくは25～600mmである。

【0076】溶融押出しされた溶融樹脂フィルムに長手方向(MD)にドラフトをかけるとともに、この筒状フィルムの内側から空気または不活性ガス、例えば窒素ガスなどを吹き込むことにより長手方向と直角な横手方向(TD)にフィルムを膨張延伸させる。

【0077】インフレーション成形(成膜)において、好ましいブロー比は1.5～10、好ましいMD延伸倍率は1.5～40である。インフレーション成膜時の設定条件が上記の範囲外であると厚さが均一でしわの無い高強度の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムを得るのが困難となる場合があり好ましくない。

【0078】膨張させたフィルムは、その円周を空冷あるいは水冷させた後、ニップロールを通過させて引き取る。

【0079】インフレーション成膜に際しては液晶ポリエステル樹脂組成物の組成に応じて、筒状の溶融体フィルムが均一な厚みで表面平滑な状態に膨張するような条件を選択することができる。

【0080】フィルムの厚みは好ましくは3～1000μm、さらに好ましくは3～500μmである。

【0081】本発明の積層フィルムは、上記の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層および磁性層を有する積層フィルムである。上記の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層としては、上記の方法で得られる液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルムもしくはシートを用いることができる。以後、かかるフィルムもしくはシートをベースフィルムと称することがある。

【0082】本発明における磁性層としての例示できる第一の形態は、磁性粉をベースフィルム表面に塗布してなるものであり、例えば該磁性粉をバインダー、接着剤、各種安定剤、分散剤、帯電防止剤、潤滑剤、研磨剤などとともに有機溶媒中に分散、混合しベースフィルム上に塗布したのち有機溶媒を乾燥させて得られる。ここでいう磁性粉としては、具体的には、マグネタイト、ガンマ酸化鉄、二酸化クロム、コバルト被着型酸化鉄、メタル粉などが挙げられる。またバインダーとしては、ポリウレタン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ニトロ

セルロースなどが挙げられる。

【0083】磁性層の第二の形態例は、磁性層が金属メッキされたものである。メッキとしては、化学メッキ法、電気メッキ法などが適用され、具体的にはCo-Ni-P、Co-Ni、Co-P、Co-Pt、Co-Re、Co-Pt-M(但しMはNi、Ge、V、Mo、CrまたはW。)、Co-Ni-N、Co-Ni-Crなどが挙げられる。

【0084】本発明における積層フィルムは、必要に応じて磁性層、液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層に、熱可塑性樹脂(但し、該液晶ポリエステルおよび該液晶ポリエステル樹脂組成物を除く。)よりなる層との三層以上の積層構造をとることができる。

【0085】ここでいう熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-α-オレフィン共重合体のごときポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのごときポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-α-オレフィン共重合体、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。熱可塑性樹脂としては1種または2種以上のものを混合して用いることができる。また、熱可塑性樹脂としては、分子鎖に官能基を導入し、変性した熱可塑性樹脂も用いられる。

【0086】積層フィルムにこのような積層構造体を用いる際には、必要に応じて各層の間にホットメルト接着剤、ポリウレタン接着剤などを使用して各層間の接着強度を向上させることも可能である。

【0087】このような積層構造体の形態は特に限定するものではなく、磁性層を外層とし、液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層、熱可塑性樹脂よりなる層として形成してもよいし、磁性層の上側に他の熱可塑性樹脂よりなる層があってもよい。

【0088】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層の表面には、必要に応じて表面処理を施すことができる。このような表面処理法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線処理、赤外線処理、溶剤処理、研磨処理などが挙げられる。

【0089】また、本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層の表面には、フィルムの接着性を向上させるために、アンカーコート剤を用いてアンカーコート処理を施すことができる。アンカーコート剤は特に限定するものではなく、例えば、アルキルチタネート化合物、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ウレタン系アンカーコート剤などが挙げられる。

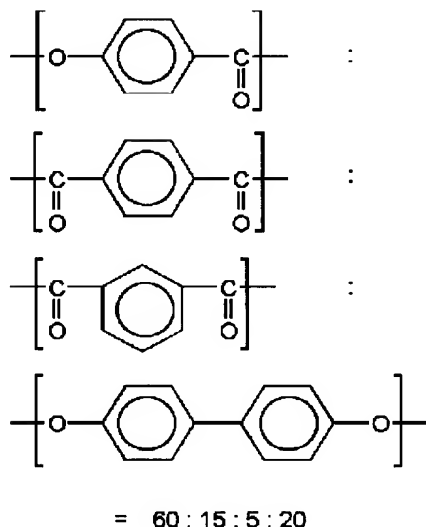
【0090】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されることはない。

【0091】(1)成分(A)の液晶ポリエステル

(i) p-アセトキシ安息香酸8.3kg(60モル)、テレフタル酸2.49kg(15モル)、イソフタル酸0.83kg(5モル)および4,4'-ジアセトキシジフェニル5.45kg(20.2モル)を櫛型攪拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸ガスを冷却管で液化し回収、除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン(株)製のハンマーミルで粉碎し、2.5mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に280℃で3時間処理することによって、流動開始温度が324℃の粒子状の下記の繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。ここで、流動開始温度とは、島津社製高化式フローテスターCFT-500型で測定され、4℃/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出したときに、溶融粘度が4800ポイズを示す温度(℃)をいう。以下該液晶ポリエステルをA-1と略記する。このポリマーは加圧下で340℃以上で光学異方性を示した。液晶ポリエステルA-1の繰り返し構造単位は、次の通りである。

【0092】



【0093】(2)成分(B)の共重合体

(i) 特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、MA/E/GMA=59.0/38.7/2.3(重量比)、ムーニー粘度=15の共重合体ゴムを得た。以下該共重合体ゴムを、B-1と略称することができる。ここで、Eはエチレン、MAはアクリ

ル酸メチル、GMAはグリシジルメタクリレートをそれぞれ示す。またムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃、ラージローターを用いて測定した値である。

【0094】(3)物性の測定法

(i) 酸素ガス透過率: JIS K7126 A法(差圧法)に準拠して温度20℃の条件で測定した。単位はcc/m²・24hr・1atmである。

【0095】(ii) 水蒸気透過率: JIS Z0208(カップ法)に準拠して温度40℃、相対湿度90%の条件で測定した。単位はg/m²・24hr・1atmである。なお酸素ガス透過率と水蒸気透過率は膜厚みを25μmに換算して求めた。

【0096】(iii) 屈曲試験: 液晶ポリエステル樹脂組成物層のMD方向、TD方向に積層材料を切り出し、それぞれについて東洋精機(株)製MIT屈曲試験機Folding Endurance Tester MIT-D型を使用し、JIS-p-8115に基づいて荷重1Kgf、折り曲げ角135度、折り曲げ面曲率半径1mm、折り曲げ速度175回/minで屈曲試験を行い、フィルム、シートが破断するまでの屈曲回数を求めた。

【0097】(iv) 吸水率: ASTM D570に基づき、23℃、24hr後でのフィルム中の吸水率(重量%)を求めた。

【0098】(v) 表面固有抵抗: ASTM D257に基づき、測定温度23℃、印加電圧100V×1minで測定した。

【0099】(vi) フィルム外観: フィルム外観は以下の基準に基づいて評価した。

○: フィルムに厚みむら、皺などがほとんど認められない。

×: フィルムに厚みむら、皺などが認められる。

【0100】実施例1

A-1 80重量%、およびB-1 20重量%を、日本製鋼(株)製TEX-30型二軸押出機を用い、シリンダー設定温度350℃、スクリュウ回転数200rpmで熔融混練を行って組成物を得た。得られた組成物の流動開始温度は325℃であった。この組成物のペレットを円筒ダイを備えた60mm径の単軸押し出し機に供給し、シリンダー設定温度350℃、スクリュウ回転数90rpmで熔融押し出して、ダイ径50mm、リップ間隔1.5mm、ダイ設定温度350℃の円筒ダイから熔融樹脂を上方へ押し出し、この筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入してブロー比3.6として筒状フィルムを膨張させ、次に冷却させたのち、ニップロールに通して巻き取り速度27m/minで巻き取った(MD延伸倍率7.7)。得られたフィルムの厚みは36μmであった。フィルムの外観は○であった。得られたフィルムの屈曲試験結果は10万回以上で破断しなかった。酸

素ガス透過率は $0.3 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot 1 \text{ atm}$ 、水蒸気透過率は $0.3 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot 1 \text{ atm}$ であった。また吸水率は 0.04% 、表面固有抵抗は $5.1 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ であった。また、該液晶ポリエステル樹脂組成物からなるフィルム上に、卓上コーターを使用して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含有する樹脂塗布剤を厚さ $5 \mu\text{m}$ 塗布することにより、磁性層および液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層からなる積層体を得ることができる。

【0101】

【発明の効果】本発明によれば、製造が容易で、ガスバリア性や耐熱性、機械的性質などに優れ、吸水率が低く、耐屈曲性に優れた安価な、磁性を有する積層フィルムおよびその容易な製造方法が提供される。かかる積層フィルムは磁気テープ、磁気ディスク、フロッピーディスク、VTRテープなどの磁気記録媒体に好適に使用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA10X AA42X AA43 AA43X
AA45X AA47X AA48 AA88
AF08 AF10 AF12 AF17 AF35
AF41 AF45 AH14 BA01 BB06
BC01
4F100 AJ11A AK04J AK25J AK41A
AK43A AK53J AK80 AL05A
AN02A AN02J ARO0B ARO0C
BA02 BA03 BA06 BA10A
BA10B BA10C EH462 EH712
GB41 JA04A JA20A JB06A
JD02 JD15 JG06B JG06C
JK00 YY00A
5D006 CB01 CB07 CB08 EA01 EA02
FA00